

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-163195

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

S

21/3065

21/304

3 4 1 D

21/304

3 4 1

21/302

N

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平8-319868

(22) 出願日

平成 8 年(1996)11月29日

(71) 出願人 390002761

キヤノン販売株式会社

東京都港区三田 3 丁目11番28号

(71) 出願人 391007873

株式会社半導体プロセス研究所

東京都港区港南 2-13-29

(72) 発明者 鈴木 摂

東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(72) 発明者 青木 淳一

東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

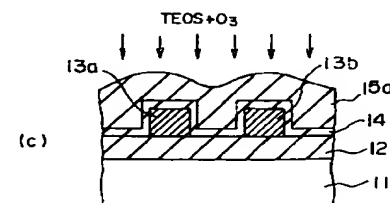
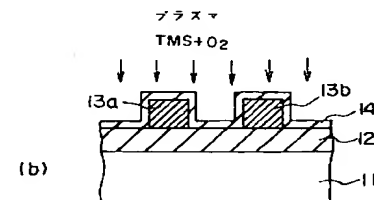
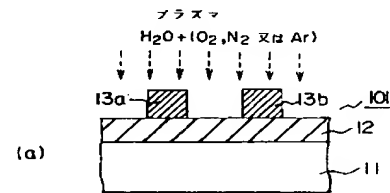
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜前処理方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】配線層等が形成された被堆積基板上に熱CVD法によりシリコン含有絶縁膜等を形成する際の成膜前処理方法に関し、成膜する前の被堆積基板表面が著しく汚染されているときでも、被堆積基板表面をより清浄にして、表面汚染による成膜の際の表面依存性を抑制する。

【解決手段】被堆積基板101上に絶縁膜を堆積する前に、ガス状のH<sub>2</sub>Oをプラズマ化し、該プラズマに被堆積基板101の表面を曝す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被堆積基板上に絶縁膜を堆積する前に、ガス状のH<sub>2</sub>Oをプラズマ化し、該プラズマに前記被堆積基板の表面を曝すことを特徴とする成膜前処理方法。

【請求項2】 前記ガス状のH<sub>2</sub>Oに補助ガスを加えて作成した処理ガスをプラズマ化することを特徴とする請求項1に記載の成膜前処理方法。

【請求項3】 前記補助ガスは、酸素(O<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>O、窒素(N<sub>2</sub>)又は他の不活性ガスのうちいずれかであることを特徴とする請求項2に記載の成膜前処理方法。

【請求項4】 前記処理ガス中のガス状のH<sub>2</sub>Oの量は、前記処理ガスに対するガス状のH<sub>2</sub>Oの流量比で1%以上であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の成膜前処理方法。

【請求項5】 前記処理ガス中のガス状のH<sub>2</sub>Oの量は、前記処理ガスに対するガス状のH<sub>2</sub>Oの流量比で5%以上30%以下であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の成膜前処理方法。

【請求項6】 前記被堆積基板の表面を前記プラズマに曝している間、前記被堆積基板を加熱することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の成膜前処理方法。

【請求項7】 前記加熱している被堆積基板の温度は、250～350℃であることを特徴とする請求項6に記載の成膜前処理方法。

【請求項8】 前記絶縁膜を堆積する前の被堆積基板の表層は、下地絶縁膜であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の成膜前処理方法。

【請求項9】 前記下地絶縁膜はシリコン含有絶縁膜であることを特徴とする請求項8に記載の成膜前処理方法。

【請求項10】 前記シリコン含有絶縁膜は熱酸化により形成されたシリコン酸化膜であることを特徴とする請求項9に記載の成膜前処理方法。

【請求項11】 前記下地絶縁膜上にパターンニングされた導電膜が形成されていることを特徴とする請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の成膜前処理方法。

【請求項12】 前記導電膜はアルミニウム膜、アルミニウム合金膜、高融点金属膜又は半導体膜であり、かつ前記絶縁膜はシリコン含有絶縁膜であることを特徴とする請求項11に記載の成膜前処理方法。

【請求項13】 請求項11又は請求項12に記載の成膜前処理方法により前記被堆積基板表面を処理する工程と、前記処理された被堆積基板上に、有機シランと酸素含有ガスを含む成膜ガスを熱により活性化させ、反応させてシリコン含有絶縁膜を堆積する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項14】 請求項11又は請求項12に記載の成

膜前処理方法により前記被堆積基板表面を処理する工程と、

前記処理された被堆積基板上にプラズマCVD法により絶縁膜を堆積する工程と、

前記絶縁膜上に、有機シランと酸素含有ガスを含む成膜ガスを熱により活性化させ、反応させてシリコン含有絶縁膜を堆積する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記有機シランは、アルキルシラン又はアリールシラン(一般式R<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub>(n=1～4))、アルコキシシラン(一般式(RO)<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub>(n=1～4))、鎖状シロキサン(一般式R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>SiO(R<sub>k</sub>H<sub>2-k</sub>SiO)<sub>m</sub>SiH<sub>3-n</sub>R<sub>n</sub>(n=1～3; k=0～2; m≥0))、鎖状シロキサンの誘導体(一般式(RO)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>SiO<sub>2</sub>SiH<sub>3-n</sub>(OR)<sub>n</sub>(n=1～3))又は環状シロキサン(一般式(R<sub>k</sub>H<sub>2-k</sub>SiO)<sub>m</sub>(k=1, 2; m≥2)(但し、Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体))のうちいずれかであることを特徴とする請求項13又は請求項14に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記酸素含有ガスは、オゾン(O<sub>3</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Oのうちいずれかであることを特徴とする請求項13乃至請求項15のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜前処理方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、配線層等が形成された被堆積基板上に熱CVD法によりシリコン含有絶縁膜等を形成する際の成膜前処理方法及び半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程の途中のウエハ上に、TEOSに代表される有機シランとオゾンに代表される酸素含有ガスとを含む反応ガスを常圧中、或いは減圧中で熱反応させてSiO<sub>2</sub>膜を形成する場合、その被堆積面が異物等で汚染されているとき、成膜中、或いは成膜後に著しく異常な状態が生じることが知られている。例えば、成膜レートが低下すること、ポーラスな膜が形成されること、形成膜のエッチングレートが低下することが生じ、或いは図7(a)～(d)、図8に示すように形成膜の形状異状が観察される。

【0003】このように成膜状態が被堆積基板の表面状態によって影響を受ける性質は、CVD法による成膜における表面依存性と呼ばれている。有機シランとオゾンを含む反応ガスをを用いたCVD法による成膜に影響を与える要因として、これまでの経験上、表面への水分の吸着、帯電、導電膜と絶縁膜とが混在する場合に起こりやすい帯電の偏在、レジスト残差等の有機物や窒化物の残留、金属汚染等が挙げられる。

【0004】このような表面依存性を抑制するため、以下のような対策が検討されている。即ち、図6の

(A)、(B)の各種成膜前処理から成膜終了までの工程フローチャートにおいて、

①(A)の流れで示すように、酸素含有ガスとして低濃度のオゾンを用いて形成した絶縁膜により予め被堆積面を被覆することで、表面の汚染を遮蔽する。

【0005】②(B)の流れで示すように、プラズマCVD法(PECVD法)により形成された絶縁膜で予め被堆積面を被覆することで表面の汚染を遮蔽する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の対策のうちでは、特に、プラズマ照射処理やプラズマCVD法による絶縁膜被覆が有効であるが、表面の汚染の程度が著しいときには、十分に下地の汚染を除去し、その影響を抑制することはできない。この場合、プラズマCVD法による絶縁膜被覆ではその膜厚を厚くすることで、相当な程度表面依存性を抑制することは可能であるが、デバイスの微細化が要望され、絶縁膜の膜厚を薄くしなければならない現状には適さない。また、この方法では、偏在する電荷が存在している場合、被覆絶縁膜によっては遮蔽することはできず、成膜異状を防止することはできない。

【0007】本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、有機シランと酸素含有ガスを含む反応ガス等を用いて熱CVD法により成膜する前の被堆積基板表面が著しく汚染されているときでも、被堆積基板表面をより清浄にして、表面汚染による成膜の際の表面依存性を抑制することができる成膜前処理方法及び半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1の発明である、被堆積基板上に絶縁膜を堆積する前に、ガス状の $H_2O$ をプラズマ化し、該プラズマに前記被堆積基板の表面を曝すことを特徴とする成膜前処理方法によって解決され、第2の発明である、前記ガス状の $H_2O$ に補助ガスを加えて作成した処理ガスをプラズマ化することを特徴とする第1の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第3の発明である、前記補助ガスは、酸素( $O_2$ )、 $N_2O$ 、窒素( $N_2$ )又は他の不活性ガスのうちいずれかであることを特徴とする第2の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第4の発明である、前記処理ガス中のガス状の $H_2O$ の量は、前記処理ガスに対するガス状の $H_2O$ の流量比で1%以上であることを特徴とする第2又は第3の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第5の発明である、前記処理ガス中のガス状の $H_2O$ の量は、前記処理ガスに対するガス状の $H_2O$ の流量比で5%以上30%以下であることを特徴とする第2又は第3の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第6の発明である、前記被堆積

基板の表面を前記プラズマに曝している間、前記被堆積基板を加熱することを特徴とする第1乃至第5の発明のいずれかに記載の成膜前処理方法によって解決され、第7の発明である、前記加熱している被堆積基板の温度は、 $250 \sim 350^\circ C$ であることを特徴とする第6の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第8の発明である、前記絶縁膜を堆積する前の被堆積基板の表層は、下地絶縁膜であることを特徴とする第1乃至第7の発明のいずれかに記載の成膜前処理方法によって解決され、第9の発明である、前記下地絶縁膜はシリコン含有絶縁膜であることを特徴とする第8の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第10の発明である、前記シリコン含有絶縁膜は熱酸化により形成されたシリコン酸化膜であることを特徴とする第8の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第11の発明である、前記下地絶縁膜上にパターンニングされた導電膜が形成されていることを特徴とする第8乃至第10の発明のいずれかに記載の成膜前処理方法によって解決され、第12の発明である、前記導電膜はアルミニウム膜、アルミニウム合金膜、高融点金属膜又は半導体膜であり、かつ前記絶縁膜はシリコン含有絶縁膜であることを特徴とする第11の発明に記載の成膜前処理方法によって解決され、第13の発明である、第11又は第12の発明に記載の成膜前処理方法により前記被堆積基板表面を処理する工程と、前記処理された被堆積基板上に、有機シランと酸素含有ガスを含む成膜ガスを熱により活性化させ、反応させてシリコン含有絶縁膜を堆積する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決され、第14の発明である、第11又は第12の発明に記載の成膜前処理方法により前記被堆積基板表面を処理する工程と、前記処理された被堆積基板上にプラズマCVD法により絶縁膜を堆積する工程と、前記絶縁膜上に、有機シランと酸素含有ガスを含む成膜ガスを熱により活性化させ、反応させてシリコン含有絶縁膜を堆積する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決され、第15の発明である、前記有機シランは、アルキルシラン又はアリールシラン(一般式 $R_nSiH_{4-n}$  ( $n=1 \sim 4$ ))、アルコキシシラン(一般式 $(RO)_nSiH_{4-n}$  ( $n=1 \sim 4$ ))、鎖状シロキサン(一般式 $R_nH_{3-n}SiO(R_kH_{2-k}SiO)_mSiH_{3-n}R_n$  ( $n=1 \sim 3$ ;  $k=0 \sim 2$ ;  $m \geq 0$ ))、鎖状シロキサンの誘導体(一般式 $(RO)_nH_{3-n}SiOSiH_{3-n}(OR)_n$  ( $n=1 \sim 3$ ))又は環状シロキサン(一般式 $(R_kH_{2-k}SiO)_m$  ( $k=1, 2$ ;  $m \geq 2$ ))(但し、 $R$ はアルキル基、アリール基又はその誘導体)のうちいずれかであることを特徴とする第13又は第14の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決され、第16の発明である、前記酸素含有ガスは、オゾン( $O_3$ )、酸素( $O_2$ )、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 又は $H_2O$ のうちいずれかであることを特徴とする第13乃至第15の発明のいずれかに

記載の半導体装置の製造方法によって解決される。

【0009】本発明に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法によれば、ガス状の $H_2O$ をプラズマ化し、そのプラズマにより被堆積基板表面の成膜前処理を行っている、被堆積基板表面から汚染物質が除去される。また、このとき、基板加熱することで、汚染物質の除去反応を促進することができる。

【0010】これにより、被堆積基板表面への成膜に対する表面依存性が改善され、従って、被堆積基板上に直接に、或いはプラズマCVD法により形成されたシリコン含有絶縁膜を介して、有機シランと酸素含有ガスの混合ガスを用いた熱CVD法によりシリコン含有絶縁膜を形成した場合、熱CVD法によるシリコン含有絶縁膜の形状を改善することができる。

【0011】特に、被堆積基板表層の下地絶縁膜、特に熱酸化により形成したシリコン酸化膜上にパターンニングされた導電膜が存在している場合、清浄化後にプラズマCVD法により絶縁膜を形成して被堆積基板表面を被覆することにより、導電膜と熱酸化によるシリコン酸化膜とで異なる表面依存性を均一化することができる。従って、その後、プラズマCVD法による絶縁膜上に形成される熱CVD法によるシリコン含有絶縁膜の膜厚を均一化することが可能である。

【0012】また、ガス状の $H_2O$ に補助ガス、例えば酸素、 $N_2O$ 、窒素又はアルゴンその他の不活性ガスを加えて作成した処理ガスを用いることにより、該処理ガスをプラズマ化するとき、補助ガスはプラズマ状態を安定化させるように機能する。このため、再現性よく、被堆積基板の表面の汚染を除去することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。本発明の実施の形態に係る成膜前処理方法に用いられるプラズマ装置について図4(a)、(b)、図5(a)、(b)を参照しながら説明する。なお、成膜前処理した後であって熱CVD法による成膜の前に、清浄化され、改質された処理面を外気に触れさせないようにすることが望ましいので、成膜前処理後にプラズマCVD法による絶縁膜で被覆する人が多い。この場合、成膜前処理後に被堆積基板を外気に触れさせないで同じチャンバ内で連続して成膜する必要がある、このプラズマ装置は、成膜前処理のプラズマ照射のための前処理装置とプラズマCVD法による絶縁膜の成膜装置とを兼ねている。

【0014】図4(a)は、陽極結合方式の平行平板型のプラズマ装置である。下部電極22aと上部電極23aが対向して設けられており、下部電極22aは接地され、かつ上部電極23aに周波数13.56MHz又は100kHzの高周波電源26aが接続されている。チャンバ21aにつながるガス配管28aにガス切替手段27aが設けられ、処理ガス導入配管28bと成膜ガス導

入配管28cの切替えが行われる。被処理基板101から遠い所にプラズマが生じるので、シース電圧により加速されたイオンは被処理基板101表面に入射しにくい。従って、主に化学的なエッチングが行われる。

【0015】図4(b)は、陰極結合方式の平行平板型のプラズマ装置である。下部電極22bと上部電極23bが対向して設けられており、図4(a)の場合と逆に、上部電極23bは接地され、かつ下部電極22bに周波数13.5MHz又は100kHzの高周波電源26bが接続されている。チャンバ21bにつながるガス配管28dにガス切替手段27bが設けられ、処理ガス導入配管28eと成膜ガス導入配管28fの切替えが行われる。図4(a)の場合と逆に、被処理基板101から近い所にプラズマが生じるので、イオンはシース電圧により加速を受けて被処理基板101表面に入射する。従って、主に物理的なエッチングが行われる。

【0016】図5(a)は、マイル誘導方式のフローティング型のプラズマ装置である。横型の反応管31が設けられ、反応管31の外周部にコイル33が巻かれている。コイル33から発生する電磁波により反応管31内に導入されたガスがプラズマ化される。反応管31につながるガス配管36aにガス切替手段34が設けられ、処理ガス導入配管36bと成膜ガス導入配管36cの切替えが行われる。被処理基板101はプラズマに曝されているだけで電氣的に浮いているので、プラズマに対して自己バイアスされず、イオン衝撃を受けない。このため、化学的なエッチングが行われる。

【0017】図5(b)は、二重周波数励起方式の平行平板型のプラズマ装置である。下部電極22cと上部電極23cが対向して設けられている。下部電極22cに周波数380kHzの高周波電源26dが接続され、上部電極23cに周波数13.56MHzの高周波電源26cが接続されている。チャンバ21cにつながるガス配管28gにガス切替手段27cが設けられ、処理ガス導入配管28hと成膜ガス導入配管28iの切替えが行われる。図4(a)及び図4(b)の両方の特徴を有するエッチング、即ち化学的及び物理的なエッチングが行われる。両電極22c、23cに加える高周波電力を独立に調整することで、化学的及び物理的なエッチングを同じ程度に、或いはどちらかのエッチングが優勢になるように調整することができる。

【0018】(第1の実施の形態)本発明の第1の実施の形態に係る成膜前処理方法について説明する。図1の(D)は成膜前処理から成膜終了までの作業順序を示すフローチャートである。図2(a)～(c)は成膜前処理から成膜終了までの工程を示す断面図である。まず、図2(a)に示すように、成膜前の被堆積基板101を準備する。例えばシリコンからなる半導体基板11上に熱酸化法によりシリコン酸化膜からなる下地絶縁膜12を形成し、さらにその上にアルミニウム又はその合金が

らなる配線層（導電膜）13a、13bを形成する（P1）。

【0019】この被堆積基板101を、例えば図5

(b)に示すプラズマ装置のチャンバ21c内に入れて排気し、圧力を $10^{-3}$ Torr程度にチャンバ21c内を減圧する。次いで、被堆積基板101を加熱し、凡そ330℃程度に保持する。次に、流量100ccの水蒸気（ガス状の $H_2O$ ）と流量900ccの酸素ガス（補助ガス）との混合ガスを処理ガス導入配管28bからチャンバ21c内に導入し、チャンバ21c内の圧力を0.5～2Torrに保持する。

【0020】次いで、上部電極23cに電力150W、周波数13.56MHzの高周波電力を印加し、下部電極22cに電力150W、周波数380kHzの高周波電力を印加して、処理ガスのプラズマを生成する。被堆積基板101表面はプラズマに曝されるので、そのまま保持する。凡そ30秒間で被堆積基板101表面の汚染物が除去されて成膜前処理が完了する（P21）。なお、水分を添加しない酸素だけの場合、汚染物を除去するまでに30分以上かかった。

【0021】次にプラズマCVD法により絶縁膜を形成するため、処理ガスを止めて排気を続けたまま被堆積基板101をチャンバ21c内にそのまま残す。清浄化された被堆積基板101の表面がそのまま保持されるようにするためである。次に、以下のようにして、上記成膜前処理方法により処理した被堆積基板101上にプラズマCVD法によるシリコン酸化膜を形成し、さらに、その上に有機シランとオゾンを含む反応ガスを用いた熱CVD法によりシリコン酸化膜を形成する。

【0022】まず、成膜前処理に用いたプラズマ装置のチャンバ21c内に、流量300～1500SCCMの酸素含有ガス、例えば $N_2O$ と、流量10～50SCCMの有機シラン、例えばTMS（トリメトキシシラン： $HSi(OC_2H_5)_3$ ）とを成膜ガス導入配管28iから導入し、チャンバ21c内の圧力を0.5～1Torrに保持する。次いで、上部電極23cに電力150W、周波数13.56MHzの高周波電力を印加し、下部電極22cに電力150W、周波数380kHzの高周波電力を印加して、成膜ガスのプラズマを生成する。図2(b)に示すように、被堆積基板101表面はプラズマに曝されるので、そのまま所定の時間保持し、被堆積基板101の表面に膜厚100nmのシリコン酸化膜14を形成する（P22）。

【0023】なお、熱CVD法によるTEOS/ $O_3$ 膜の形成前に被堆積基板101の表面をプラズマCVD法による絶縁膜で被覆するのは、以下の理由による。即ち、被堆積基板101の表面に金属膜と熱酸化膜がともに露出している場合、金属膜と熱酸化膜とで表面依存性が異なり、このような表面に直接熱CVD法による絶縁膜を形成すると下地の金属膜と熱酸化膜上で均一な膜厚の絶縁膜が形成されなくなる。一方、プラズマCVD法

による絶縁膜で被堆積基板101の表面を被覆することにより表面依存性が均一になり、均一な膜厚の絶縁膜が形成される。

【0024】次に、チャンバ21cから被堆積基板101を取り出し、不図示の熱CVD装置のチャンバ内に入れる。次いで、被堆積基板101を加熱し、温度400℃に保持する。続いて、酸素中に5%のオゾンを含む流量7.5SLMの酸素含有ガスと、流量1SLMの窒素ガスに含ませた有機シラン、例えばTEOS（テトラエチルオルソシリケート： $Si(OC_2H_5)_4$ ）とをチャンバ内に導入する。

【0025】次いで、図2(c)に示すように、そのまま所定の時間保持し、プラズマCVD法によるシリコン酸化膜14上に熱CVD法により膜厚約800nmのシリコン酸化膜15aを形成する（P23）。上記のように、本発明に係るプラズマ照射の処理がなされた被堆積基板101上にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜14を形成し、更にその上に熱CVD法によりシリコン酸化膜15aを形成した場合、熱CVD法により形成されたシリコン酸化膜15aには、図7(a)～(d)、図8に示すような形成膜の形状異状は観察されなかった。

【0026】（第2の実施の形態）次に、本発明の第2の実施の形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。図1の(C)は成膜前処理から成膜終了までの作業順序を示すフローチャートである。図3(a)、

(b)は成膜前処理から成膜終了までの製造工程を示す断面図である。

【0027】図3(a)、(b)に示すように、第1の実施の形態で説明したプラズマ照射処理（P11）のみで、プラズマCVD法による絶縁膜を形成せずに、直接被堆積基板101上に熱CVD法によるシリコン酸化膜15bを形成した（P12）。製造工程と製造条件は、プラズマCVD法により絶縁膜を形成する工程を省略することを除き、第1の実施の形態と同じとした。

【0028】上記の熱CVD法により形成されたシリコン酸化膜15bには、図7(a)～(d)、図8に示すような形成膜の形状異状は観察されなかった。このように、水分を含ませたガスをを用いたプラズマ照射処理のみでも表面依存性の抑制は可能である。

（比較例）被堆積基板に対してプラズマ照射処理をしないで、被堆積基板上にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜を形成し、さらにその上に熱CVD法によりシリコン酸化膜を形成した。即ち、図6の(B)の場合に相当する。

【0029】上記熱CVD法により形成されたシリコン酸化膜には、図7(c)、(d)、図8の形状異状が観察された。これは、電荷の偏在という現象或いは表面のミクロな汚染がプラズマCVD法による絶縁膜被覆のみでは解消されないことを示している。以上のように、本

発明の第1及び第2の実施の形態に係る成膜前処理によれば、ガス状の水を含む処理ガスにより被堆積基板101表面の成膜前処理を行っているので、被堆積基板101表面から汚染物質が除去される。

【0030】従って、被堆積基板101上にプラズマCVD法により形成されたシリコン酸化膜14を介して、又は直接に、有機シランと酸素含有ガスの混合ガスを用いた熱CVD法により形成されたシリコン酸化膜15a、15bの形状を改善することができる。なお、上記第1及び第2の実施の形態では、成膜前処理に用いられるガス状のH<sub>2</sub>Oとして水蒸気を用いているがこの形態に限られるものではない。

【0031】更に、酸素ガスと水蒸気とを混合した処理ガスに対する水蒸気の割合を流量比で10%としているが、その割合には限られない。顕著な除去効果やプラズマの安定性等の観点から水蒸気の割合は流量比で5～30%程度が好ましいが、100%水蒸気のみを用いることもできるし、流量比で1%程度でもよい。なお、通常のウェハプロセスで用いられる水蒸気を添加しない精製されたガスはppmオーダーの水分しか含まない。

【0032】また、水蒸気に添加する補助ガスとして酸素ガスを用いているが、N<sub>2</sub>O、又は窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを用いることができる。これらのガスは、いずれもプラズマ放電を安定化させる効果を有する。また、ガスの種類の違いにより、プラズマ放電を安定化させる効果のほか、以下のような効果を有する。即ち、酸素ガスは被堆積基板101表面から有機物を除去する効果を有し、窒素ガスはやアルゴンガスは表面荒れを生じさせ、被堆積基板101表面、特にシリコン酸化膜（下地絶縁膜）12の表面から-OH基を除去して親水性から疎水性に変換し、被堆積基板101表面を改質するという効果を有する。

【0033】更に、清浄化処理時の被堆積基板の温度を330℃としているが、その温度には限られない。基板温度は250℃～350℃程度が短時間の処理という観点から好ましいが、本発明では水分を含むことだけで水分を含まない場合に比べて著しい効果があるのであり、基板加熱は汚染物の除去反応を促進する効果を有するだけである。従って、室温、或いはそれ以下の温度でも本発明を適用可能である。

【0034】また、反応ガスとしてTEOSとオゾンの混合ガスを用いた熱CVD法によりシリコン酸化膜15a、15bを形成する場合に本発明のプラズマ照射処理を適用しているが、他の有機シラン（アルキルシラン又はアリールシラン（一般式R<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub>（n=1～4））、アルコキシシラン（一般式(RO)<sub>n</sub>SiH<sub>4-n</sub>（n=1～4））、鎖状シロキサン（一般式R<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>SiO(R<sub>k</sub>H<sub>2-k</sub>SiO)<sub>m</sub>SiH<sub>3-n</sub>R<sub>n</sub>（n=1～3；k=0～2；m≥0））、鎖状シロキサンの誘導体（一般式(RO)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>SiOSiH<sub>3-n</sub>(OR)<sub>n</sub>（n=1～3））又は環状シロキサン

（一般式(R<sub>k</sub>H<sub>2-k</sub>SiO)<sub>m</sub>（k=1，2；m≥2））（但し、Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体）と、酸素含有ガス（オゾン（O<sub>3</sub>）、酸素（O<sub>2</sub>）、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>O）とを含む混合ガスを用いた熱CVD法によるシリコン酸化膜又はボロンやリン等の不純物を含むシリコン含有絶縁膜に適用することもできる。

#### 【0035】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、ガス状のH<sub>2</sub>Oをプラズマ化し、そのプラズマにより被堆積基板表面の成膜前処理を行っているので、被堆積基板表面から汚染物質を容易に除去することができる。このため、被堆積基板表面の表面依存性を改善することができる。これにより、被堆積基板上に直接に、或いはプラズマCVD法により形成されたシリコン含有絶縁膜を介して、熱CVD法によりシリコン含有絶縁膜を形成した場合、その膜厚を均一化し、その形状を改善することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の第1及び第2の実施の形態に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法について示すフローチャートである。

【図2】図2（a）～（c）は、本発明の第1の実施の形態に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法について示す断面図である。

【図3】図3（a）、（b）は、本発明の第2の実施の形態に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法について示す断面図である。

【図4】図4（a）、（b）は、本発明の実施の形態に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ装置の側面図（その1）である。

【図5】図5（a）、（b）は、本発明の実施の形態に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法に用いられるプラズマ装置の側面図（その2）である。

【図6】図6は、従来例に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法について示すフローチャートである。

【図7】図7（a）～（d）は、従来例に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法により形成されたシリコン酸化膜の形状異状について示す断面図（その1）である。

40

【図8】図8は、従来例に係る成膜前処理及び半導体装置の製造方法により形成されたシリコン酸化膜の形状異状について示す断面図（その2）である。

#### 【符号の説明】

- 11 シリコン基板（半導体基板）、
- 12 下地絶縁膜、
- 13a、13b 配線層（導電層）、
- 14 シリコン酸化膜（絶縁膜）、
- 15a、15b シリコン酸化膜、
- 21a～21c チャンバ、

11

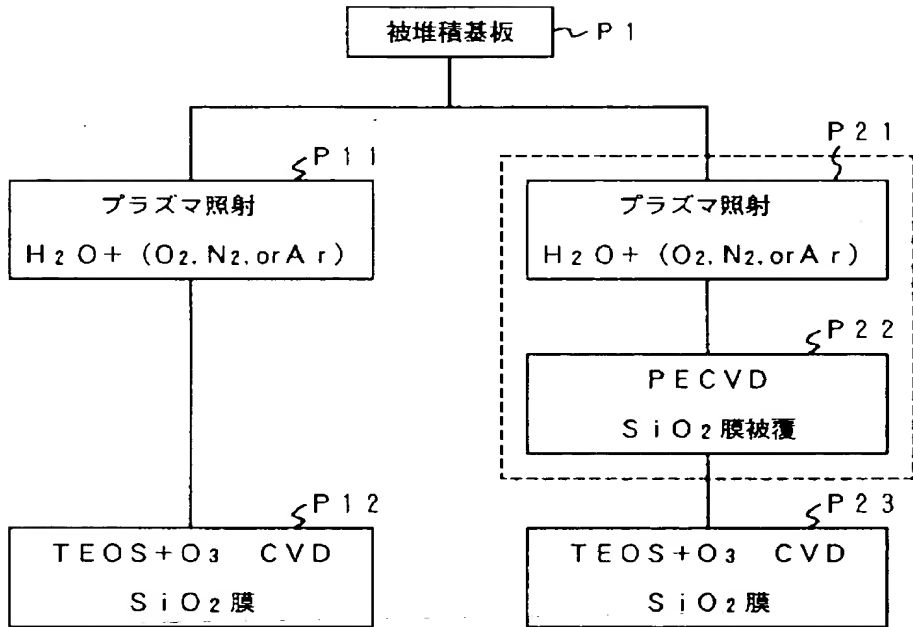
22a~22c 下部電極、  
 23a~23c 上部電極、  
 24a~24c ガス放出口、  
 25a~25c, 32 排気口、  
 26a~26d 高周波電源、  
 27a~27c, 34 切替え手段、

12

28a, 28d, 28g, 36a ガス配管、  
 28b, 28e, 28h, 36b 処理ガス導入管、  
 28c, 28f, 28i, 36c 成膜ガス導入管、  
 31 反応管、  
 33 コイル、  
 101 被堆積基板。

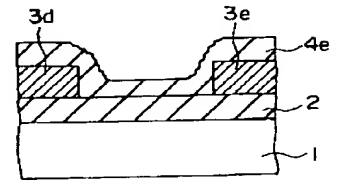
【図1】

【図8】



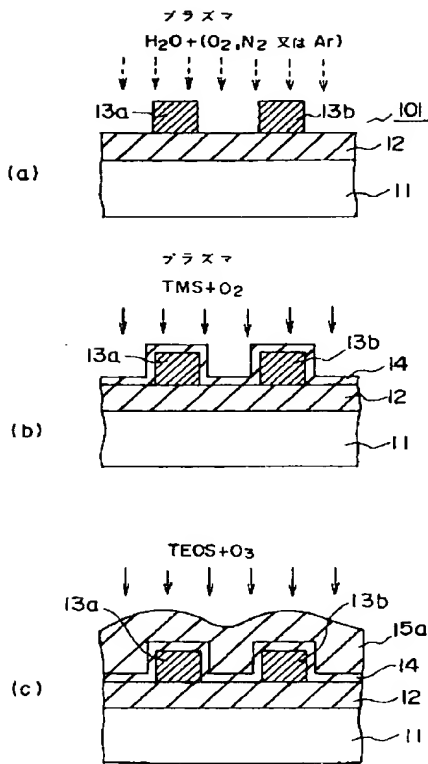
(C)

(D)

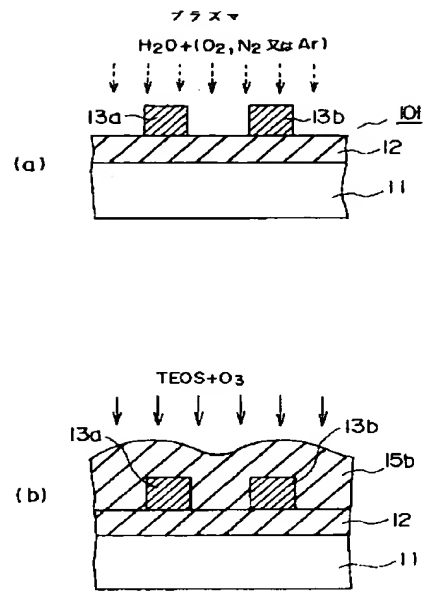


注) 破線括弧内は、同一チャンバ内での連続処理を示す。

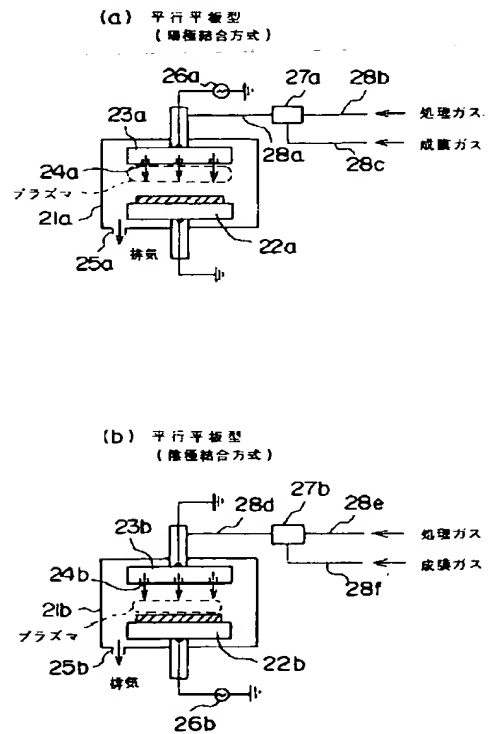
【図2】



【図3】

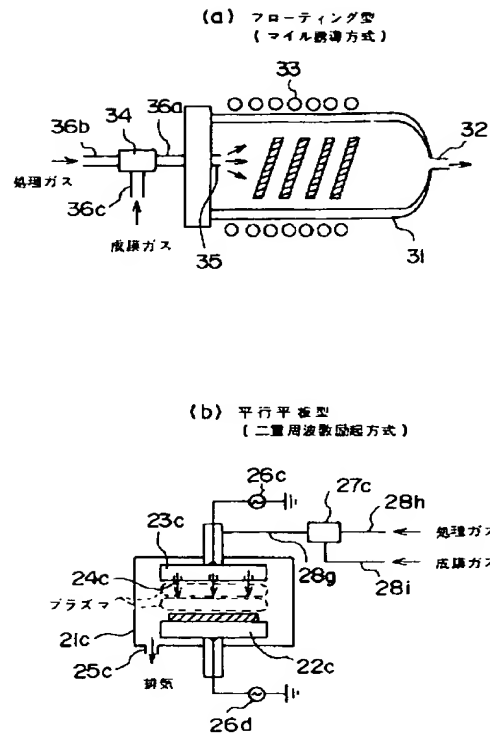


【図4】

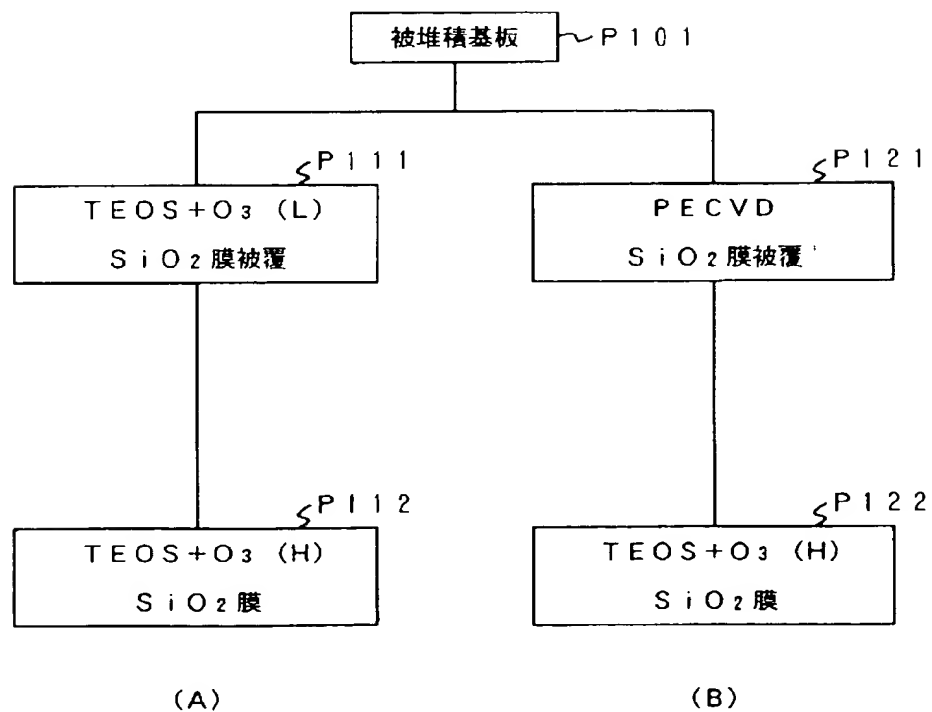




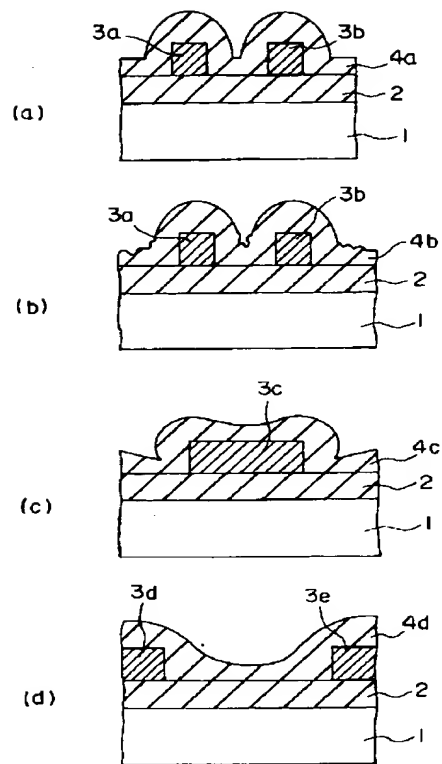
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 和夫  
 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導  
 体プロセス研究所内